

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-312398

(43)Date of publication of application : 20.12.1988

(51)Int.Cl. C11C 3/10

(21)Application number : 62-149693

(71)Applicant : NISSHIN OIL MILLS LTD:THE

(22)Date of filing : 15.06.1987

(72)Inventor : YAMADA OSAMU  
GOTOU YUIKA

## (54) PRODUCTION OF FAT AND OIL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a novel stable fat and oil, utilizable in the field of medicines and foods and having excellent digestibility and absorbability, by subjecting a glyceride and fatty acid, etc., to ester interchange reaction and fractionating the resultant reaction product by reversed phase type partition column chromatography.

CONSTITUTION: A glyceride and another glyceride or a fatty acid (ester) are subjected to ester interchange reaction in the presence of a catalyst having specificity for the 1,3-positions and, as necessary, the resultant reaction product is treated with a hydrous solvent to remove free fatty acids and/or partial glycerides. The ester interchange reaction product of hydrous treated substance thereof is fractionated by reversed phase partition chromatography to afford the aimed fat and oil having 2W16C fatty acid residue in the 1,3-positions of the glyceride and =8C fatty acid residue having a larger number of carbon atoms. in the 2-position than that in the 1,3-positions.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-312398

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)12月20日

C 11 C 3/10

7229-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 油脂の製造法

⑰ 特 願 昭62-149693

⑱ 出 願 昭62(1987)6月15日

⑲ 発 明 者 山 田 理 神奈川県横浜市磯子区洋光台6-10-34

⑲ 発 明 者 後 藤 結 花 神奈川県横浜市栄区小菅ヶ谷町1970-1-1018

⑲ 出 願 人 日清製油株式会社 東京都中央区新川1丁目23番1号

#### 明 細 書

##### 1. 発明の名称

油脂の製造法

##### 2. 特許請求の範囲

- (1) グリセリドの1, 3位の脂肪酸残基の炭素数が2~16であり、2位の脂肪酸残基の炭素数が8以上であり、かつ2位の脂肪酸残基の炭素数が1, 3位の脂肪酸残基の炭素数よりも大きい油脂の製造にあたり、①グリセリドとグリセリド、脂肪酸または脂肪酸エステルとを1, 3位特異性のある触媒の存在下にエステル基交換反応させること、②必要に応じてそのエステル基交換反応物を含水溶剤で処理することにより遊離脂肪酸および/または部分グリセリドを除去すること、および③エステル基交換反応物またはその含水溶剤処理物を逆相型分配カラムクロマトグラフィーで分画することからなる前記油脂の製造法。
- (2) グリセリドの2位の脂肪酸の50%以上が同一の脂肪酸である特許請求の範囲第1項記載の製

造法。

(3) 1, 3位特異性のある触媒がリパーゼである特許請求の範囲第1項記載の製造法。

(4) 含水溶剤が含水率10~80%の炭素数8以下の直鎖状アルコールである特許請求の範囲第1項記載の製造法。

(5) 逆相型分配カラムクロマトグラフィーがオクタデシルシリル化シリカゲルを用いるものである特許請求の範囲第1項記載の製造法。

##### 3. 発明の詳細な説明

###### (a) 産業上の利用分野

本発明はグリセリドの2位の脂肪酸残基の炭素数が1位または3位の脂肪酸残基の炭素数に比較して鎖長が大きい新規な特殊構造油脂の製造法に関する。本発明で得られる特殊構造油脂は医薬分野、食品分野などで利用される。

###### (b) 従来の技術

従来、食用や医薬用をはじめ種々の産業で利用されている油脂は、主として動植物などの組織から単離、精製されたものであり、そのグリセリド

の成分構成は各種脂肪酸がいわゆるランダム分布している混合物である。一方、大豆油、ナタネ油、サフラワー油などに代表される植物系油脂は必須脂肪酸であるリノール酸を多く含み、また牛脂、魚油のような動物系油脂は短鎖およびC<sub>18</sub>以上の高度不飽和脂肪酸（EPA：エイコサペンタエン酸、DHA：ドコサヘキサエン酸など）を含むなどの特色をもっている。特にリノール酸が血清コレステロールの低下効果をもつこと、EPAやDHAが血小板凝集抑制作用や血清コレステロール低下作用を有し、脳血栓の予防効果をもつことなどから、近年これらの長鎖高度不飽和脂肪酸の摂取が健康の維持に重要であることが強調されている。そのため、サフラワー油や魚油精製品が各種食品に使用されるケースが増えているが、これらの脂肪酸を多く含む油脂の消化吸収性はあまり良いとはいえない。特に病人や老人のように消化機能が衰えた人々にとっては消化吸収性の問題はさらに大きくなる。

一方、このような長鎖脂肪酸に対して、炭素数

が8～12程度の比較的短い脂肪酸から成る油脂、すなわち中鎖脂肪酸グリセリド（MCT）が、非常に吸収も早く、代謝もされ易いことが知られており、流動食の脂質源などとして利用されている。しかし、MCTはその急速な吸収および代謝に伴う消化器管の不調（下痢など）や、多量摂取時のケトン体の生成などの副作用を生じることも多かった。このようにエネルギー源としてMCTを多用することは困難なため、MCTとLCT（長鎖脂肪酸トリグリセリド）を併用すること、すなわち両者の混合物、もしくは両者のランダム・エステル基交換物が提案されているが、これらの方法も消化吸収性の点でなお不十分であった。

また、上記の長鎖高度不飽和脂肪酸は酸化、劣化、変性しやすく、他の油脂類との単なる混合物あるいはランダム・エステル基交換物では満足できるものは得られていない。

一方、エステル交換の手段としては1, 3位特異性リパーゼを用いる方法が知られており、例えばグリセリドと脂肪酸を通常、ヘキサンなどの有

- 3 -

機溶剤の共存下に混合し、これに酵素が機能を発現するための少量の水分を付与したリパーゼを共存させ、数時間ないし数十時間、静置あるいは攪拌し、あるいは該リパーゼを支持担体に吸着または結合させた固定リパーゼと接触させる。

かかる反応により、一方の原料であるグリセリドの脂肪酸残基は他方の原料である遊離脂肪酸残基と置換し、エステル基交換反応物が得られるが、該反応物は実際的には未反応物、グリセリドの1位もしくは3位交換物、1位および3位交換物のほかに1位および2位交換物、2位および3位交換物、1位および2位および3位交換物、さらに加水分解物と推定されるジグリセリドやモノグリセリドを含有し、さらにエステル基交換反応が平衡反応であるがために原料の遊離脂肪酸とエステル基交換反応により生成する遊離脂肪酸とが共存する複雑な混合組成物となる。かかる組成物からグリセリドの1位および3位交換物のみを単離する方法としては、従来、アルカリ洗浄、蒸留、イオン交換樹脂処理、シリカゲルカラムクロマトグ

- 5 -

- 4 -

ラフィー等により遊離脂肪酸、さらには部分グリセリドを除去した後、グリセリドの融点などの物性の差を応用した溶剤もしくは無溶剤分別により目的とするグリセリドを得るものであった。

しかしながら、旧来のアルカリ洗浄法では操作中の乳化現象のために目的成分の損失が大きく、また水蒸気蒸留や分子蒸留ではその処理による熱履歴のため短鎖ないし中鎖脂肪酸を利用する場合には、グリセリド間あるいはグリセリドと共存する遊離脂肪酸との間で脂肪酸基の熱転移がおき、特に1位および3位のエステル基交換反応物ではグリセリドの位置、特異性のある成分が得られ難いという大きな欠点をもち、イオン交換樹脂処理では操作時のpH変動による同様の現象がおき、さらにシリカゲル等のカラムクロマトグラフィーでは大量の複雑な混合溶剤を使用せねばならず、また、多量の遊離脂肪酸が共存する場合には処理量に限界がありコスト高にならざるを得ないなどの諸々の欠点を有していた。またグリセリド組成の分画において、溶剤を使用あるいは使用せず分

- 6 -

別する方法では主として各成分の融点差を利用するものであるが、2種以上の成分が共存する場合にはそれらの間で融点降下現象を示し、各成分の混合比率とも相まって分別のための温度コントロールは極めて微妙な操作方法を必要とし、また単一の操作では高純度の目的成分が得難く、したがって設備・装置が大型化せざるを得ないという産業的な利用を考慮する際、極めて大きな欠点を有している。

(c) 発明が解決しようとする問題点

本発明の目的は、医薬品分野、食品分野において利用できる、安定性の良いしかも消化吸収性の極めて優れた新規な特殊構造の油脂を製造するにあたり、従来の欠点や不十分な効果を解決した新規な製造方法を提供することにある。

(d) 問題点を解決するための手段

すなわち本発明はグリセリドの1, 3位の脂肪酸残基の炭素数が2~16であり、2位の脂肪酸残基の炭素数が8以上でありかつ、2位の脂肪酸残基の炭素数が1, 3位の脂肪酸残基の炭素数よ

りも大きい油脂の製造にあたり、①グリセリドとグリセリド、脂肪酸または脂肪酸エステルとを1, 3位特異性のある触媒の存在下でエステル基交換反応させること、②必要に応じてそのエステル基交換反応物を含む溶剤で処理することにより遊離脂肪酸および/または部分グリセリドを除去すること、および③エステル基交換反応物またはその含水溶剤処理物を逆相型分配カラムクロマトグラフィーで分画することからなる前記油脂の製造法に関するものである。

本発明における1, 3位の脂肪酸はその残基の炭素数が2~16であり、また2位の脂肪酸はその残基の炭素数が8以上であることを要するが、これらに該当するものであれば飽和および不飽和脂肪酸のいずれでもよく、また幾何異性体、側鎖状異性体等を含んでいてもよい。また炭素数が偶数または奇数の脂肪酸でも本発明は何ら影響を受けることはない。これらの脂肪酸の例としては酢酸、酪酸、カプロン酸、カプリル酸、2-エチルヘキサン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチ

- 7 -

- 8 -

ン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、パルミトオレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、 $\alpha$ -リノレン酸(18:3,  $\omega$ 3, all-cis  $\Delta^{5,8,11}$ )、 $\gamma$ -リノレン酸(18:3,  $\omega$ 6, all-cis  $\Delta^{5,8,11}$ )、 $\epsilon$ -リノレン酸(18:3,  $\omega$ 6, all-cis  $\Delta^{5,8,11}$ )、ベヘン酸、エルシン酸、アラキドン酸、エイコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸などが使用できる。これらの脂肪酸は目的とする油脂の性状、生理あるいは栄養効果などにより、適宜、単独あるいは組み合わせて各種のものをを用いることができるが、油脂の安定性から1, 3位に飽和型、2位に不飽和型脂肪酸を配列させたものが望ましい。また、本発明に係わるグリセリドはグリセリドの各位置に結合する脂肪酸において、2位の脂肪酸残基の炭素数が1または3位のそれに比較して大きいことを特定している。これは、上述の各種脂肪酸を通宜、選択して以下に述べる方法で製造することができるが、その例としては1,3-ジカプリロ-2-リノレイン、1,3-ジパルミト-2-リノレイン、

1-カプリロ-2-オレオ-3-ラウリン、1,3-ジカプロ-2-エイコサペンタエン酸グリセリド等があげられる。

かかる特殊構造油脂を製造する上での特徴の1つは、グリセリドとグリセリドまたは脂肪酸または脂肪酸エステルとを1, 3位特異性のある触媒の存在下でエステル基交換反応させることにある。原料とすべきグリセリドは合成品または天産品のいずれでもよく、例えば上述の各種脂肪酸の単酸基および/または混酸基グリセリドが使用でき、また大豆油、ナタネ油、ゴマ油、サフラワー油、ひまわり油、コーン油、パーム油などの植物系油脂や牛脂、ラード、魚油などの動物系油脂を用いることができる。なお、これらのグリセリドはジグリセリド等の部分グリセリドを含んでいても差し支えない。さらに本発明の原料として使用するグリセリドは少なくともその一方のグリセリドの2位の脂肪酸の50%以上が同一種類のものであることが望ましい。これらの例としては合成品では前述の単酸基および混酸基グリセリド等、天産

- 9 -

- 10 -

品ではオレックサフラワー油、オレックひまわり油、茶油等、また前述の動植物系油脂の分別等による分画物などが利用できる。原料とすべき脂肪酸の種類と前述の例などから目的とすべき特殊構造油脂のグリセリド組成に見合った鎖長、および不飽和度の脂肪酸を適宜選択して使用することができる。また原料とすべき脂肪酸エステルは、上述の任意の脂肪酸の1価および/または2価の低級アルコールエステル、すなわち該脂肪酸のメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル等の各モノアルコールエステルまたはエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオールなどの各ジオールエステル等が利用できる。かかる原料であるグリセリドとグリセリドまたは脂肪酸または脂肪酸エステルとをグリセリド間反応、およびグリセリドと脂肪酸ジエステルとの反応には1モル：1～5モル、好ましくは1モル：2～3モル、グリセリドと脂肪酸または脂肪酸モノエステルとの反応の場合には1モル：2～7モル、好ましくは1モル：3～5モルの割合

で原料を混合する。この範囲を外れる原料配合比率だと反応が十分に進行しなかったり、また反応が進みすぎて2位交換体が多量に副生するので好ましくない。これをエステル基交換反応に必要な所定温度にて水分を飽和させた後、1, 3位特異性のある触媒を添加し、攪拌、あるいは該触媒を実質的にエステル基交換反応に関与しない固定支持体に固定化した固定化触媒に接触させ（例えば固定化触媒を充填したカラム内に原料を連続的に通液して）、溶剤存在下または無溶剤下においてエステル基反応を行なわせしめる。ここで、1, 3位特異性のある触媒としては、LIPZYME（NOVO社製）、トリパーゼ（田辺製薬製）、リパーゼ（生化学工業製）、リパーゼD、リパーゼF-AP、リパーゼM、リパーゼAP、リパーゼR、ニューラーゼ（以上天野製薬製）などの市販品を用いることができる。

本発明の他の特徴の1つは、かかる反応で得られる生成物である混合成分から遊離脂肪酸および/または部分グリセリドを効率的に除去する手段

- 1 1 -

であり、該反応物を含水溶剤で洗浄処理するものである。すなわち、エステル基交換反応物に対し、含水率が5～95%、好ましくは10～80%、さらに望ましくは10～70%の含水溶剤を0.5～20重量倍、望ましくは2～5重量倍添加、攪拌し、-10～60℃、望ましくは0～10℃で静置後、デカンテーションにより層分離することにより、遊離脂肪酸および/または部分グリセリドを驚異的に除去することができ、またトリグリセリドの損失も少なく、熱処理による着色、グリセリドの脂肪酸、殊に短鎖ないし中鎖脂肪酸はもとより長鎖脂肪酸の転位もおきないという大きなメリットがある。ここで含水溶剤として使用できる溶剤の種類は水と均一に混合、溶解するものであれば特に制限はないが、炭素数8以下の直鎖状アルコールすなわち、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノールなどが好ましい。

なお、この手段は必要に応じて採用することができる。

- 1 3 -

- 1 2 -

本発明のさらに他の特徴の一つは、かかる含水溶剤処理で精製したトリグリセリド組成物またはエステル基交換反応物そのものから目的とするグリセリドを分画する手段であり、逆相型分配カラムクロマトグラフィーを用いて分画するものである。カラムに充填する樹脂としてはシリノール基（SiOH）をオクタデシル基あるいはオクチル基などで化学修飾したシリカゲル系吸着剤が利用でき、例えばオクタデカシラン（ODS）（山村化学研究所製）、アミノプロピル基をカップリング付加反応させたシリカゲル（伊勢化学製）などの市販品が使用できるが、ODSが実際上好ましい。溶離液としてはアクリロニトリル、水、メタノール、エタノールなど種々の溶媒を単独もしくは2種以上の混合溶剤として用いることができるが、エタノール/アセトン=9/1～1/9(v/v)、好ましくはエタノール/アセトン=9/1～6/4(v/v)の混合溶剤を使用するのが経済的である。該カラム処理で分画したグリセリド成分は極めて淡色なもので最高純度100%まで高めることができるが、

- 1 4 -

目的用途に応じて適宜純度を調節することも可能である。

本発明によって得られる特殊構造油脂は、同比率の脂肪酸基を有する混合グリセリドやランダム・エステル基交換反応物等に比較して酸化安定性に極めて優れていることがみとめられた(表-1参照)。

- 1 5 -

表-1 各種グリセリドの酸化安定性

No.	試 料	製造方法	P O V 注5)					
			0日	3日	7日	14日	21日	28日
1	1,3-ジカプロ-2- リノレイン	注1)	0.2	0.2	0.3	0.5	0.9	1.5
2	カプリン酸トリグリセリド/リノール酸トリグリセリド = 2 / 1 (wt/ wt) の混合物	注2)	0.1	3.7	8.1	17	36	78
3	カプリン酸/リノール酸トリグリセリド = 2 / 1 (wt/ wt) のランダム・エステル基交換反応物	注3)	0.2	1.5	4.5	10	23	49
4	中鎖トリグリセリド(カプリル酸/カプリン酸=75/25の混合 脂肪酸のランダム・エステル化物)	注4)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2
5	リノール酸トリグリセリド	注2)	0.3	8.5	20	45	130	-

注1) 実施例1記載の方法により調製した。

注2) 常法によりカプリン酸トリグリセリドおよび/またはリノール酸トリグリセリドを合成、精製し、混合物とした。

注3) 注2)で調製したリノール酸トリグリセリドおよびカプリン酸の混合物100部に対して1, 3位特異性のないリパーゼ(名糖産業特製; リパーゼOF) 10部を添加し、40℃で10時間攪拌した。反応終了後、濾過して酵素類を除き、常法により水蒸気蒸留して遊離脂肪酸を除去するとともに脱臭処理した。\*

注4) 常法によりカプリル酸およびカプリン酸の混合物とグリセリンとで合成、精製した。

注5) 内径5cmのビーカーに試料50mlを入れ、室温にて大気開放した状態で保存し、経時的に過酸化価を測定した。

- 1 6 -

\*本法で得たグリセリドの脂肪酸組成を表-2に示した。

表-2 ランダム・エステル基交換反応物の脂肪酸分布

脂肪酸の種類	C:16	16:0	16:1	16:2	16:3	16:4	16:5	16:6	16:7	16:8	16:9	16:10	16:11	16:12	16:13	16:14	16:15	16:16	その他
全脂肪酸	0.3	48.2	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.4
2位脂肪酸	0.1	40.9	0.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.4
1,3位脂肪酸	0.5	51.3	2.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.3

- 17 -

製処理をしてリノール酸トリグリセリドを得た。このリノール酸トリグリセリド1モルに対しカプリン酸（ベンケル社製；GLC純度99.5%）3モルを混合し、40℃で水分を飽和させ、原料に対して10wt%のリパーゼ（田辺製薬製：タリパーゼ）を添加して40～45℃で10時間攪拌した。反応後、酵素蛋白質等を加温、濾過処理により除き、エステル基交換反応生成物（酸価＝76）を得た。

次に該反応物に対して4重量倍の含水率20%エタノール溶液を加え、攪拌後、5℃に静置してから油層を分離した。この含水エタノール洗淨物の酸価は0.5であった。

さらに該エタノール洗淨物をオクタデカシラン（ODS：山村化学研究所製 YMC-ODS, 60A 30/210μm）を充填したカラムで溶離液としてエタノール/アセトン＝9/1(v/v)を通液して各フラクションに分取し、目的とする新規な特殊構造油脂である1,3-ジカプロ-2-リノレイン（10-L-10と略す）を得た。この油脂の組

本発明の油脂は脂肪乳剤輸液、経腸栄養剤の油脂成分としてとくに好適であり、その他医薬の基剤などの油脂成分としても有用である。

さらに本発明の油脂は常温で通常液体であるため、ドレッシング、マヨネーズに使ったり、流動状の治療用食品の油脂成分として利用できる。

また、水産、畜産用飼料に添加する油脂としても本発明の油脂は使用できる。即ち、哺乳類や魚類は一般的に幼少期における消化、吸収、代謝能力が強く、適正な油脂の投与を行わないと下痢などの障害が出ることがある。従って、このような場合にも本発明のグリセリドを用いると効果的である。

## (e) 実施例

## 実施例1

サフラワー油をケン化分解して得られる混合脂肪酸を尿素、メタノール付加物法で処理し、さらに蒸留して高純度リノール酸（GLC純度：99.2%）を得た。これをグリセリンと混合し、常法によりエステル化、脱酸、脱色および脱臭の各精

- 18 -

成を表-3に示す。

表-3 特殊構造油脂(10-L-10)の組成

グリセリド組成 (%)	10-L-10	8-L-10	10-L-10	10-L-L
	0.7	0.3	98.3	0.7
脂肪酸組成 (%)	8:0	10:0	18:1	18:2
全脂肪酸	0.1	57.2	-	42.6
2位脂肪酸	-	1.2	-	98.8
1,3位脂肪酸	0.2	85.2	-	14.5

注) L: リノール酸

## 実施例2

オレック・サフラワー油（総脂肪酸中オレイン酸含量：76.0%、2位脂肪酸中オレイン酸含量80.5%）1モルと中鎖トリグリセリド（カプリル酸/カプリン酸＝75/25のランダム・エステル化物）2モルとを混合し、60～65℃で水分を飽和させ、エステル基交換反応の原料とし

- 19 -

- 20 -

た。一方、内径5cmおよび長さ50cmのステンレス製円管に固定化リパーゼ（NOVO社製 LIPOLZYME）を充填し、上述の原料を50ml/時の流速で通過させエステル基交換反応を行なわせしめた。該反応物は酸価：6.5、水酸基価：9.7、全グリセリド中の1, 3位エステル基交換体すなわち1,3-ジカプリロ-2-オレイン（8・0・8）、1,3-ジカプロ-2-オレイン（10・0・10）および1-カプリロ-2-オレオ-3カプリン（8・0・10）の含量：38.4%であった。

次に該反応物に対して2重量倍の含水率40%イソプロパノール溶液を加え、攪拌後、5℃に静置して油層を分離した。この含水溶剤による洗浄物の酸価は0.1であった。

さらに該洗浄物を実施例1と同様にODSカラムクロマトグラフィーで分画し、目的とする新規な特殊構造油脂である8・0・8、10・0・10 および8・0・10を得た。この油脂の組成を表-4に示す。

表-4 特殊構造油脂（8・0・8、10・0・10 および8・0・10混合物）の組成

グリセリド組成 (%)	8・P・8							8・L・8							8・L・10																																																																																			
	0.2	0.1	53.5	27.5	12.3	4.5	1.9																																																																																											
脂肪酸組成 (%)	6:0														8:0														10:0														12:0														16:0														18:1														18:2													
	0.1														36.8														10.5														0.2														1.3														40.4														10.7													
	—														0.1														—														—														0.5														81.7														7.7													
	0.3														64.1														30.0														0.5														0.6														3.1														1.4													

注) P: パルミチン酸 O: オレイン酸 L: リノール酸

- 21 -

### 実施例3

海産クロレラ（*C. minutissima*）の培養細胞からエイコサペンタエン酸を高含有する糖脂質（モノおよび/またはジガラクトシルグリセリド）を得、常法により糖鎖を酸分解して構成脂肪酸が12:0(1.3%), 14:0(8.5%), 16:0(1.8%), 16:1(3.0%), 18:0(1.3%), 18:1(1.3%), 18:2(1.5%), 20:4(4.1%), 20:5(77.3%)であるエイコサペンタエン酸を主成分とするジグリセリドを単離した。このジグリセリド1モルに対し5モルのカプリル酸（ヘンケル社製；G.L.C純度99.7%）を混合し、実施例2と同様の処理によりエステル基交換反応物（酸価：121、水酸基価：13.4、全グリセリド中の1,3-ジカプリロ-2-エイコサペンタエン酸トリグリセリドの含量：47.3%）を得た。

次に該反応物に対して5重量倍の含水率65%エタノール溶液を加え、実施例2と同様の処理をして油層を分離した。この洗浄物の酸価：0.2、水酸基価：3.0であった。

さらに該洗浄物を実施例1と同様にODSカラム

クロマトグラフィーで分画し、目的とする新規特殊構造油脂8・E・8を得た。この油脂の組成を表-5に示す。

- 22 -

- 23 -

- 24 -



表-5 特殊構造油脂(8-E-8)の組成

グリセリド組成(%)	8-M-8	8-M-10	8-P-8	8-A-8	8-A-10	8-E-8	8-E-10
	12.8	0.1	0.3	3.2	0.1	83.1	0.4
脂肪酸組成(%)							
全脂肪酸	8.0	10.0	14.0	16.1	20.4	20.5	
2位脂肪酸	39.2	0.1	2.5	0.1	0.5	57.7	
1,3位脂肪酸	0.2	-	16.7	0.4	3.5	79.2	
	98.8	0.4	0.2	-	0.1	0.5	

注) M:ミリスチン酸 P:パルミット酸 A:アラキドン酸  
E:エイコサペンタエン酸

- 26 -

## 実施例4

リノール酸トリグリセリド(GLC純度:99.5%)、酢酸、リパーゼR(天野製薬製)を用いて実施例1と同様にエステル基交換反応物を得、含水率70%エタノール溶液を用いて脱酸後、ODSカラムクロマトグラフィーでグリセリド成分を分画し、目的とする新規な特殊構造油脂1,3-ジアセト-2-リノレイン(2-L-2)を得た。この油脂の組成を表-6に示す。

表-6 特殊構造油脂(2-L-2)の組成

グリセリド組成(%)	2-L-2	2-O-2	2-L-L
	99.7	0.2	0.1
脂肪酸組成(%)			
全脂肪酸	2:0	18:1	18:2
2位脂肪酸	82.6	0.4	17.0
1,3位脂肪酸	-	0.1	99.9
	96.8	-	3.2

注) O:オレイン酸 L:リノール酸

- 26 -

## (f)発明の効果

本発明の方法によれば、グリセリドの2位の脂肪酸がエステル基交換反応した成分をほとんど含まず、ほぼ完全な1,3位エステル基交換体のみから成る抗酸化性の優れた特殊構造の油脂が得られる。また、エステル基交換反応物を含む水溶剤で単に洗浄するのみで、共存する遊離脂肪酸や部分グリセリドを除去することができる。さらに逆相型分配カラムクロマトグラフィーで他のグリセリド成分をほぼ完全に分離し、目的とする特殊構造の油脂を高純度に精製することができる。

特許出願人 日清製油株式会社

- 27 -

## 手続補正書

昭和62年7月1日

特許庁長官 小川邦夫殿

## 1. 事件の表示

昭和62年特許願第149693号

## 2. 発明の名称

油脂の製造法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中央区新川一丁目23番1号

名称 日清製油株式会社

代表者 菅川光男

本件に関する連絡は下記にお願いします。

郵便番号 221

住所 神奈川県横浜市神奈川区千草町1-3

名称 日清製油株式会社 研究所

電話 045(461)0120

4. 補正の対象

(1) 明細書の発明の詳細な説明の欄

5. 補正の内容

(1) 明細書第5頁5行「固定リパーゼ」を「固定化リパーゼ」と訂正する。

(2) 同第5頁6行「グセリド」を「グリセリド」と訂正する。

(3) 同第11頁下から4行「反応のには」を「反応の場合には」と訂正する。

(4) 同第16頁表-1中No. 4の試料名の欄に「中鎖トリグリセリド（カプリル酸／カプリン酸＝75／25の混合脂肪酸のランダム・エステル化物）」とあるを「中鎖トリグリセリド（カプリル酸／カプリン酸＝75／25の混合脂肪酸のランダム・エステル化物）」と訂正する。